

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001141725 A**

(43) Date of publication of application: **25.05.2001**

(51) Int. Cl. **G01N 33/44**

(21) Application number: **11319502**

(22) Date of filing: **10.11.1999**

(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD
SUMIKA CHEMICAL ANALYSIS
SERVICE LTD**

(72) Inventor: **OKADA AKIHIKO
SHIRASAKI MIYOSHI
MORIKAWA MASAHIRO**

(54) ANALYTICAL METHOD OF ACRYLIC RESIN

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of generally and easily analyzing the repeated structural unit composition of an acrylic resin which may be cross-linked.

SOLUTION: In this method of analyzing the repeated structural unit of the acrylic resin which may be cross-linked, the acrylic resin is reacted with a lower alcohol in supercritical state, and the alcohol and/or the oligomer and/or monomer of the acrylic resin are separated and detected to perform the structural analysis.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-141725
(P2001-141725A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001. 5. 25)

(51) Int.Cl.⁷
G 0 1 N 33/44

識別記号

F I
G 0 1 N 33/44

テーマコード* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-319502
(22) 出願日 平成11年11月10日 (1999. 11. 10)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(71) 出願人 390000686
株式会社住化分析センター
大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番
135号
(72) 発明者 岡田 明彦
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系樹脂の分析方法

(57) 【要約】

【課題】 架橋が形成されていてもよいアクリル系樹脂の繰り返し構造単位組成を汎用的かつ簡便に分析する方法を提供する。

【解決手段】 架橋が形成されていてもよいアクリル系樹脂を、超臨界状態の低級アルコールと反応させ、アルコール、および/または該アクリル系樹脂のオリゴマーおよび/またはモノマーを分離・検出して構造解析することを特徴とする該アクリル系樹脂の繰り返し構造単位組成の分析方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋が形成されていてもよいアクリル系樹脂を、超臨界状態の低級アルコールと反応させ、アルコール、および／または該アクリル系樹脂のオリゴマーおよび／またはモノマーを分離・検出して構造解析することを特徴とする該アクリル系樹脂の繰り返し構造単位組成の分析方法。

【請求項2】 低級アルコールがメタノールまたはエタノールである請求項1記載の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

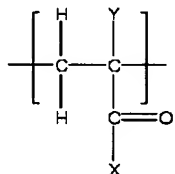
【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル系樹脂の繰り返し構造単位組成の分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系樹脂は、下記一般式(1)

【0003】

【化1】



【0004】 [式中、Xは、OH、OM（ここにMは一個または多価の陽イオンを表す）、OR²（ここにR²は、互いに独立に、1カ所以上の水素原子がOH基またはOZ基で置換されていてもよく、またこれとは独立に、1カ所以上の-CH₂-基が-O-基に置換されていてもよいヒドロカルビル基を表し、Zは他の繰り返し構造単位のカルボニル基を表す）、NH₂またはNHR³（ここにR³は、互いに独立に、1カ所以上の水素原子がNH₂基またはNHZ基で置換されていてもよいヒドロカルビル基を表し、Zは他の繰り返し構造単位のカルボニル基を表す）を表し、YはHまたはCH₃を表す。] で示される繰り返し構造単位（以下、アクリル系繰り返し構造単位と記す）を分子の一部あるいは全体に持つ高分子である。

【0005】 本発明に言うアクリル系樹脂には、上述の繰り返し構造単位のみからできた樹脂のほかに、上述の繰り返し構造単位が上述以外の繰り返し構造単位（たとえばエチレン基、水素原子の1つがヒドロカルビル基で置換されたエチレン基などが例示されるが、これらに限定されない）との共重合体も含まれる。

【0006】 アクリル系樹脂は、一般式(1)で示される繰り返し構造単位のなかで、RやXの構造を変化させることにより、あるいは、2種類以上の繰り返し構造単位をランダムに、あるいはブロック的に共重合させることによって、実に多様な用途に用いられている。たとえば、アクリル系樹脂の一種であるポリメタクリル酸メチルは、透明性に優れ、照明、看板、車両、電気、光学用

部品などの構造体用途として広く用いられている。また、ポリアクリル酸およびその塩は、種々の物質の水への分散を助けたり、逆に水溶液から特定の物質を凝集させたり、多量の水を樹脂内部に保持したりする樹脂として食品添加物を含む広範な用途に用いられている。さらに、アクリル系樹脂の中には、他の種類の繰り返し構造単位と共重合させることにより、弾性体となるものがあり、アクリルゴムとしてパッキング、ガスケット、ベルト、ホースなどに用いられている。一方、アクリル系樹脂は、塗料や接着剤などの成分としても広く用いられており、この場合、Xとして、反応性のある官能基で置換されたヒドロカルビルオキシ基を適宜用いることにより、用途に合った硬化性や粘着性をアクリル系樹脂に付与している。したがって、物性の向上を図ったり、品質を管理する上で、アクリル系樹脂のアクリル系繰り返し構造単位を知ることは非常に重要である。

【0007】 従来より、アクリル系樹脂の繰り返し構造単位の分析の手法の一つとして、低い圧力のもと、樹脂を強熱することにより該アクリル系樹脂を分解し、分解生成物として得られる低分子化合物を適当な手法で定性分析して、繰り返し構造単位を求める手法が知られている（以下、熱分解法と言うことがある）。

【0008】 アクリル系樹脂の熱分解法としては、試料をフェロマグネチック誘導体製のホルダーにつつま、高周波誘導加熱炉で瞬時にキューリー点まで加熱し熱分解する方法が公知である[柘植 新、大谷 肇 編「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー 基礎およびデータ集」(株)テクノシステム発行(1989年)]。分解温度は文献により様々であるが、400～590℃がよく用いられる。しかし、熱分解法では、分解に供する該アクリル樹脂の熱伝導率が他の高分子同様著しく低いため、一度に1mg以上の樹脂を加熱炉に導入することは困難であり、反応生成物の検出がガスクロマトグラフィー法（以下、GC法と呼ぶことがある）、あるいはガスクロマトグラフィー質量分析法（以下GC-MS法と呼ぶことがある）に限られる。また、アクリル系樹脂の種類によっては、熱分解により発生する成分がさらに著しく分解して、樹脂の繰り返し構造単位を反映しない構造にまで変化してしまう場合が知られている。このように、熱分解が過度に進行する例として、上述の「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー 基礎およびデータ集」には、ポリアクリル酸の熱分解が挙げられている。このような例は、熱分解法がアクリル系樹脂一般に適用できる汎用的な分析方法でないことを示しており、アクリル系樹脂一般に適用できる優れた分析法が求められている。

【0009】 一方、超臨界状態のメタノールとの反応により、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートを解重合し、低分子量のモノマーおよび／またはモノマー誘導体を得る方法が特開平9-2495

97号公報に記載されている。またこの方法を用いて、ポリエチレンテレフタレート繰返し構造単位組成を分析する方法は公知である〔上野直樹、平田幸夫、佐藤信之、日本分析化学会第46回年会講演要旨集、第284頁（1997年）〕。しかしながら、上述の文献には、本発明で分析の対象となるアクリル系樹脂とは物性および化学構造において大きく異なる、汎用ポリエステル樹脂についてのみ言及されており、アクリル系樹脂が超臨界状態の低級アルコールといかなる反応をおこすかに関しては言及はおろか示唆すらされていないのである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、架橋が形成されていてもよいアクリル系樹脂の繰返し構造単位組成を汎用的かつ簡便に分析する方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる状況下、鋭意研究を続け、超臨界状態の低級アルコールと該アクリル系樹脂との反応を用いることにより、該アクリル系樹脂をアルコール、および／または該アクリル系樹脂のオリゴマーおよび／またはモノマーの低分子量物まで分解して、それらを分離・検出して構造解析することにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、架橋が形成されていてもよいアクリル系樹脂を、超臨界状態の低級アルコールと反応させ、アルコール、および／または該アクリル系樹脂のオリゴマーおよび／またはモノマーを分離・検出して構造解析することを特徴とする該アクリル系樹脂の繰返し構造単位組成の分析方法に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で分析の対象となるアクリル系樹脂は、上記一般式（1）で示される繰返し構造単位を分子の一部あるいは全体に持つ高分子であるが、次の樹脂群に分類することができる。

1. ポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステル類
2. ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸とそれらの塩類
3. ポリアクリルアミド類
4. アクリルゴム類
5. アクリル変性ポリエチレン類
6. アクリル系接着剤類
7. アクリル系塗料類

【0014】1. のポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステル類は、アクリル酸のエステルおよび／またはメタクリル酸のエステルを単独で重合させ、

あるいは共重合させた樹脂である。アクリル酸のエステルには、特に限定されないが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-デシル、アクリル酸n-ドデシル、アクリル酸n-テトラデシル、アクリル酸n-ヘキサデシル、アクリル酸n-オクタデシル、アクリル酸-2-メチルウンデシル、アクリル酸-2-メチルドデシル、アクリル酸-2-メチルトリデシル、アクリル酸-2-メチルテトラデシルが例示される。メタクリル酸のエステルには、特に限定されないが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-デシル、メタクリル酸n-ドデシル、メタクリル酸n-テトラデシル、メタクリル酸n-ヘキサデシル、メタクリル酸n-オクタデシル、メタクリル酸-2-メチルウンデシル、メタクリル酸-2-メチルドデシル、メタクリル酸-2-メチルトリデシル、メタクリル酸-2-メチルテトラデシルが例示される。

【0015】アクリル酸エステルを重合させた樹脂としては、特に限定されないが、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸n-プロピル、ポリアクリル酸n-ブチル、ポリアクリル酸n-ヘキシル、ポリアクリル酸シクロヘキシル、ポリアクリル酸n-オクチル、ポリアクリル酸n-デシル、ポリアクリル酸n-ドデシル、ポリアクリル酸n-テトラデシル、ポリアクリル酸n-ヘキサデシル、ポリアクリル酸n-オクタデシル、ポリアクリル酸-2-メチルウンデシル、ポリアクリル酸-2-メチルドデシル、ポリアクリル酸-2-メチルトリデシル、ポリアクリル酸-2-メチルテトラデシル、アクリル酸メチル-アクリル酸エチル共重合体、アクリル酸メチル-アクリル酸n-ブチル共重合体、アクリル酸メチル-アクリル酸n-ヘキシル共重合体が例示される。ここに、共重合の方法はランダム共重合であっても、ブロック共重合であっても、交互共重合であっても、あるいは上記三者のうちいずれか2つ以上が混在していても特に問題なく分析の対象とすることができる。また、2種類以上の樹脂がブレンドされていても特に問題なく分析の対象とすることができる。

【0016】メタクリル酸エステルを重合させた樹脂としては、特に限定されないが、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸n-プロピル、ポリメタクリル酸n-ブチル、ポリメタクリル酸n-ヘキシル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸n-オクチル、ポリメタクリル酸n-デシル、ポリメタクリル酸n-ドデシル、ポリメタクリル酸n-テトラデシル、ポリメタクリル酸n-ヘキサデシル、ポリメタクリル酸n-オクタデシル、ポリメタクリル

ル酸-2-メチルウンデシル、ポリメタクリル酸-2-メチルドデシル、ポリメタクリル酸-2-メチルトリデシル、ポリメタクリル酸-2-メチルトetraデシル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸n-ブチル共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸ヘキシル共重合体が例示される。ここに、共重合の方法はランダム共重合であっても、ブロック共重合であっても、交互共重合であっても、あるいは上記三者のうちいずれか2つ以上が混在していても特に問題なく分析の対象とすることができる。

【0017】アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルを共重合させた樹脂としては、特に限定されないが、メタクリル酸メチル-アクリル酸エチル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸n-ブチル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸n-ヘキシル共重合体、アクリル酸メチル-メタクリル酸エチル共重合体、アクリル酸メチル-メタクリル酸n-ブチル共重合体、アクリル酸メチル-メタクリル酸n-ヘキシル共重合体が例示される。ここに、共重合の方法はランダム共重合であっても、ブロック共重合であっても、交互共重合であっても、あるいは上記三者のうちいずれか2つ以上が混在していても特に問題なく分析の対象とすることができる。

【0018】ポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステル類のなかには、モノマーとして、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ブタジエン（これらに限定されない）のうち1つ以上を少量含むものがある。このような樹脂としては、特に限定されないが、アクリル酸メチル-アクリル酸共重合体、アクリル酸n-ブチル-アクリル酸共重合体、アクリル酸n-ヘキシル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸n-ブチル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸n-ヘキシル-アクリル酸共重合体、アクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、アクリル酸n-ブチル-メタクリル酸共重合体、アクリル酸n-ヘキシル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸n-ブチル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸n-ヘキシル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸エチル-スチレン共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸n-ブチル-スチレン共重合体が例示される。ここに、共重合の方法はランダム共重合であっても、ブロック共重合であっても、交互共重合であっても、あるいは上記三者のうちいずれか2つ以上が混在していても特に問題なく分析の対象とすることができる。

【0019】2. のポリアクリル酸およびポリメタクリル酸とそれらの塩類は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の塩、メタクリル酸の塩のうち、1種類以上が重合した樹脂である。アクリル酸の塩としては、特に限

定されないが、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸テトラメチルアンモニウムが例示され、メタクリル酸の塩としては、特に限定されないが、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸アンモニウム、メタクリル酸テトラメチルアンモニウムが例示される。これらを重合した樹脂としては、特に限定されないが、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸テトラメチルアンモニウム、アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリル酸-アクリル酸カリウム共重合体、アクリル酸-アクリル酸アンモニウム共重合体、アクリル酸-アクリル酸テトラメチルアンモニウム共重合体、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸カリウム、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリメタクリル酸テトラメチルアンモニウム、メタクリル酸-メタクリル酸ナトリウム共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸カリウム共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸アンモニウム共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸テトラメチルアンモニウム共重合体が例示される。

【0020】3. のポリアクリルアミド類は、アクリルアミドを主に重合して得られる樹脂である。ポリアクリルアミド類のアクリルアミドの以外の重合成分としては、特に限定されないが、たとえば、1. で例示したアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、2. で例示したアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の塩、メタクリル酸の塩が示され、これらの中の1種類以上がアクリルアミドと共重合されている場合がある。ポリアクリルアミド類の例としては、ポリアクリルアミド、アクリルアミド-アクリル酸共重合体、アクリルアミド-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体、アクリルアミド-アクリル酸-アクリル酸カリウム共重合体が示されるが、これらに限定されない。さらに、ポリアクリルアミド類は、樹脂をゲル状にするために架橋を持っている場合がある。架橋の例としては、特に限定されないが、ヘキサメチレン-bis-アクリルアミドのような、2官能のモノマーをアクリルアミドに共重合させる方法がある。

【0021】4. のアクリルゴム類は、アクリル酸エステルを主に重合して得られる合成ゴムである。重合に用いられるアクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチルが例示される。本樹脂には、弾性を付与するために、通常、架橋点となる活性基を有するモノマーが少量共重合されており、その例としては、特に限定されないが、メタクリル酸グリシジルなどの反応性メタクリル酸エステル、あるいは、アリルグリシジルーエーテル、2-クロロエチルビ

ニルエーテル、クロロ酢酸ビニルなどのビニル系のモノマーが例示される。また、たとえば加硫を促進するためなどの目的で、エチレンや酢酸ビニル、あるいはブタジエン（特に限定されない）が少量共重合されている場合がある。

【0022】5. のアクリル変性ポリエチレン類は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の塩、メタアクリル酸の塩、アクリル酸エステルから選ばれる1種類以上のモノマーを少量共重合させた樹脂である。このようなアクリル変性ポリエチレン類に用いられるアクリル酸の塩は、特に限定されないが、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸亜鉛が例示される。また、アクリル変性ポリエチレン類に用いられるアクリル酸エステルは、特に限定されないが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルが例示される。

【0023】6. のアクリル系接着剤類には、たとえば、

a. ポリアルキレングリコールのジメタクリル酸エステルを主成分として、これに重合開始剤を加えた接着剤。
b. メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、多官能メタクリル酸エステルなどのモノマー（特に限定されない）、ゴム、過酸化合物、重合促進剤、重合禁止剤を適宜2液あるいは主剤とプライマー液に分けて調製し、接着時に混合して用いる接着剤。

c. 多官能アクリル酸エステル、アクリル酸エステル、光重合開始剤、重合禁止剤の混合物で、紫外線を照射することにより硬化させる接着剤。

がある。これらの特徴は、2官能および/または多官能のアクリル酸モノマーを共重合することにより、架橋を形成させて樹脂を硬化させることにより接着力を発現させることである。2官能および多官能アクリル酸エステルの例としては、限定されないが、トリメチロールプロパントリアクリル酸エステル、1, 6-ヘキサジオールジアクリル酸エステルが示される。

【0024】7. の、アクリル系塗料類は、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらのエステルの重合体、あるいはこれらの共重合体である。アクリル系塗料類の特徴は、他の樹脂とブレンドして用いられることである。ブレンドされる樹脂は、ニトロセルロース、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂が例示されるが、これらに限定されない。

【0025】本発明の方法では、アクリル系樹脂は、樹脂の形状によらず分析の対象とすることができる。たとえば、粉状、棒状、板状、ペレット状、フィルム状、ゴム状、繊維状、ゲル状、エマルジョンであってもよく、特にアクリル系塗料類およびアクリル系接着剤類は、硬化前の液状、ペースト状または粉状の樹脂であっても、硬化後の樹脂であっても、本方法は適用可能である。

【0026】また、上述のように、アクリル系樹脂のな

かには分子内に種々の架橋を持つものがあるが、本発明では、架橋の有無に関わらず分析の対象とすることができる。たとえば、2官能および/または多官能のアクリル酸モノマーを共重合することにより、架橋を形成させたアクリル系樹脂の場合は、後述のように超臨界状態の低級アルコールがアクリル系繰り返し構造内のエステルとエステル交換反応を起こすため、架橋が切断され、架橋のないアクリル系樹脂と同様に分析の対象とすることができる。なお、ここに遊離した2価および/または多価アルコールは後述の分析法により検出することができ、構造解析することができる。

【0027】また、たとえば2官能および/または多官能のアクリルアミドモノマーを共重合することにより、架橋を形成させたアクリルアミド類の場合は、後述のように超臨界状態の低級アルコールがアクリル系繰り返し構造内のアミド結合を切断し、低級アルコールのエステルとなるため、架橋が切断され、架橋のないアクリル系樹脂と同様に分析の対象とすることができる。なお、ここに遊離した2価および/またはアミンは場合によってはさらに低級アルコールと反応し、アミンの水素の一部または全部が低級アルコールのアルキル基で置換され、後述の分析法により検出することができ、構造解析することができる。

【0028】さらに、たとえばジイソシアネート系の架橋剤で架橋された架橋アクリル系樹脂は、ジイソシアネートが反応して生成するウレタン結合が超臨界状態の低級アルコールにより切断されるので、架橋が切断され、架橋のないアクリル系樹脂と同様に分析の対象とすることができる。なお、ここに遊離したウレタン誘導体は、低級アルコールとの反応によりイソシアネートやカルバミン酸エステルとなり、場合によってはさらに反応してアミン、またはアミンの水素の一部または全部が低級アルコールのアルキル基で置換された誘導体となり、後述の分析法により検出することができ、構造解析することができる。

【0029】本発明の方法で分析の対象とされるアクリル系樹脂は、単独で存在していても、あるいは2種類以上の樹脂がブレンドされていても、繰り返し構造単位の分析に影響を与えないアクリル系樹脂以外の成分を含有していても、本法は適用可能である。

【0030】例えば、ガラス繊維、シリカアルミナ繊維、アルミナ繊維、炭素繊維などの繊維状補強材、ホウ酸アルミニウムウイスカー、チタン酸カリウムウイスカーなどの針状の補強材；ガラスビーズ、シリカ、タルク、マイカ、グラファイト、ウォラストナイト、ドロマイト、アルミ粉、鉄粉などの無機充填材は、分解反応中不活性でそのまま残存するため、本法の分析結果に影響を与えないので含まれていても良い。

【0031】また、分解反応中に反応するとしてもその反応生成物が、アクリル系繰り返し構造単位と区別でき

る限り、フッ素樹脂、金属石鹸類などの離型改良剤；染料、顔料などの着色剤；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；界面活性剤などの通常の添加剤、たとえばフルオロカーボン系界面活性剤、シロキサン系表面改質剤等の外部滑剤効果を有するもの、架橋剤、重合促進剤、重合禁止剤が一種以上含まれていてもよい。

【0032】本発明で使用する低級アルコールは、一般式(2)

【0033】

【化2】 $R-OH$

【0034】〔式中、Rは炭素数1～3のアルキル基を表す。〕で示される低級アルコールである。

【0035】本発明で使用する低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールが例示され、メタノール、エタノール、イソプロパノールが好ましく、より好ましくはメタノール、エタノールである。

【0036】本発明において、上記低級アルコールは、超臨界状態であることが必要である。ここに本発明でいう超臨界状態とは次の状態をいう。すなわち、物質には、固有の気体、液体、固体の三態があり、さらに、臨界温度を超えかつ、臨界圧力を超えると、圧力をかけても凝縮しない流体相がある。この状態を超臨界状態という。このような状態にある流体は液体や気体の通常の性質と異なる性質を示す。超臨界状態の流体の密度は液体に近く、粘度は気体に近く、熱伝導率と拡散係数は気体と液体の中間的性質を示す、“液体ではない溶媒”であり、低粘性、高拡散性のために物質移動が有利となり、また高伝熱性のために高い熱移動性を得ることができる。

【0037】次に、低級アルコールが超臨界状態になる温度圧力条件を具体的に示す。低級アルコールがメタノールの場合には、温度が240℃を超え、かつ圧力が8.0MPaを超えると超臨界状態になる。また、低級アルコールがエタノールの場合には、温度が243℃を超え、かつ圧力が7.0MPaを超えると超臨界状態になる。さらに、低級アルコールがイソプロパノールの場合には、温度が244℃を超え、かつ圧力が5.4MPaを超えると超臨界状態になる。また、低級アルコールが*n*-プロパノールの場合には、温度が264℃を超え、かつ圧力が5.1MPaを超えると超臨界状態になる。

【0038】上述のとおり、反応の温度圧力範囲は、反応に用いる低級アルコールが超臨界流体となる温度圧力範囲であることが必要であるが、温度条件については分析の対象となるアクリル系樹脂の耐熱性と反応生成物として得ようとする低分子量物の種類に応じて適宜定められる。すなわち、低分子量物としてアクリル系繰り返し構造単位を分子内に持つ低分子および／またはアクリル系繰り返し構造単位の誘導体を分子内に持つ低分子を得る場合には、反応温度として310℃を越え410℃以下に設定することが好ましく、低分子量物としてアルコールを得る場合には反応温度として250℃以上310℃以下に設定するのが好ましい。

【0039】反応の圧力条件については、圧力が高すぎると、反応容器のコストがかかるので、35MPa以下が好ましい。8MPa以上20MPa以下が好ましい。

【0040】本発明において、反応の方式には制限がなく、回分式反応で行っても良いし、流通式反応で行っても良い。また反応は攪拌下で行っても攪拌無しで行っても良い。熱源としては、反応に用いる範囲で温度を制御できる物が好ましく、ガスクロマトグラフィーなどに用いるオープン、流動床サンドバス、ソルト（熔融塩）バスなどが挙げられる。

【0041】反応の時間は、アクリル系樹脂の種類、温度、圧力、低級アルコールの種類等の条件に応じて、アクリル系樹脂が十分な量の低分子量物に転化する時間を適宜定めれば良いが、一般に5分～180分、好ましくは、10分～120分の範囲である。

【0042】本発明において、アクリル系樹脂に対する低級アルコールの重量比は、分析の対象となるアクリル系樹脂と使用する低級アルコールとの組み合わせにより適宜決定されるが、一般に1：5～500であり、1：20～200が好ましく使用できる。

【0043】本発明の方法においては、最初に上述のアクリル系樹脂を超臨界状態の低級アルコールと反応させて、該アクリル系樹脂からアルコール、および／または該アクリル系樹脂のオリゴマーおよび／またはモノマーを含む混合物を得る。ここに、該アクリル系樹脂のオリゴマーとは、

1) アクリル系繰り返し構造単位を分子内に持つ分子量1000以下の低分子量物、および／または、アクリル系繰り返し構造単位が低級アルコールと反応して生じた、アクリル系繰り返し構造単位の誘導体を分子内に持つ分子量1000以下の低分子量物（以下、単にオリゴマーと言うことがある）、アルコールとは、

2) アクリル系繰り返し構造単位内にエステルが存在する場合、低級アルコールとのエステル交換反応によって生じるアルコール、

3) 該アクリル系樹脂の原料となる α 、 β 不飽和結合を有するカルボン酸誘導体、および／または、 α 、 β 不飽和結合を有するカルボン酸誘導体が低級アルコールと反応することにより得られた、 α 、 β 不飽和結合を有するカルボン酸の低級アルコールエステル、である。

【0044】上記1)のうち、アクリル系繰り返し構造単位を分子内に持つ、分子量1000以下の低分子は、該アクリル系樹脂が超臨界状態の低級アルコールと反応することにより、高分子の主鎖が部分的に切断を受けることにより生成する。超臨界流体の温度および圧力を適切に設定することにより、主鎖の切断の程度は制御する事ができる。一方、超臨界状態の低級アルコールは高分

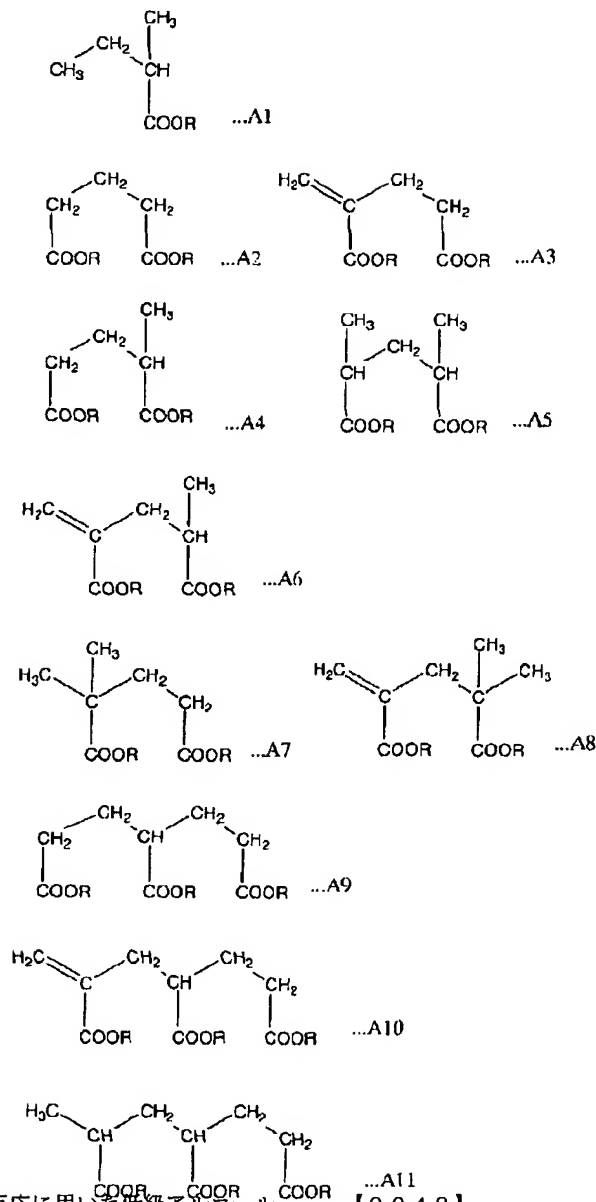
子の側鎖とも一部あるいは全部反応し、側鎖の低級アルコールによるエステル化および／またはエステル交換反応を引き起こし、アクリル系繰り返し構造単位が低級アルコールと反応して生じた、アクリル系繰り返し構造単位の誘導体を分子内に持つ低分子を生じる。このことは、本発明で分析の対象なるアクリル系樹脂が、前述のようなポリアクリル酸エステルおよびポリメタクリル酸エステル類であっても、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸とそれらの塩類であっても、ポリアクリルアミド類であっても、アクリルゴム類であっても、アクリル変性ポリエチレン類であっても、アクリル系接着剤類で

あっても、アクリル系塗料類であっても、いずれの場合でも、超臨界状態の低級アルコールとの反応生成物のなかには、反応に用いた低級アルコールのエステルを側鎖に持つアクリル系繰り返し構造単位があることを意味している。このように、アクリル系樹脂の種類によらず、同様な反応生成物を生じるという点が、本発明を汎用的な分析方法とする所以である。

【0045】オリゴマーとしては、次のものを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

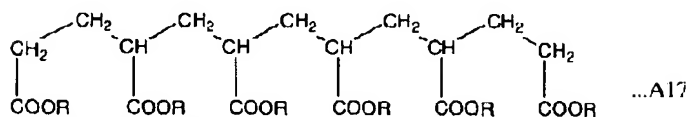
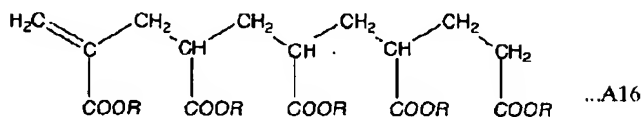
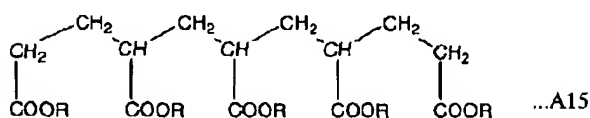
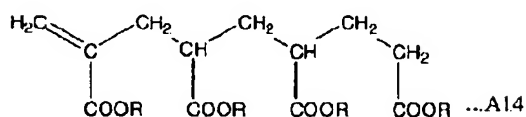
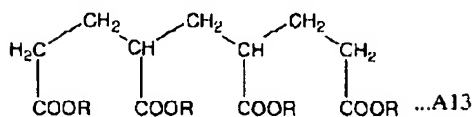
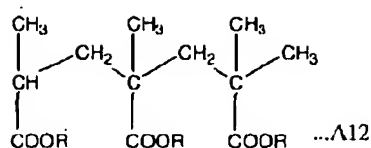
【0046】

【化3】



【0047】【式中、Rは反応に用いた低級アルコールのアルキル基を表す。】

【0048】
【化4】



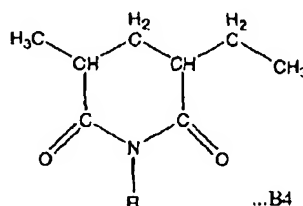
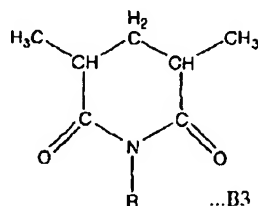
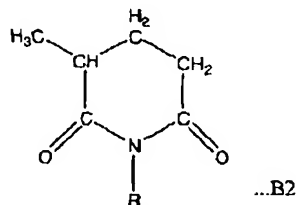
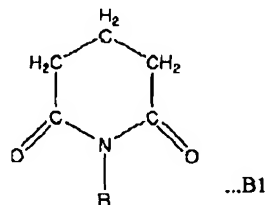
【0049】〔式中、Rは反応に用いた低級アルコールのアルキル基を表す。〕

【0050】たとえば、一般式（1）において、Yが CH_3 である樹脂からは、超臨界状態のアルコールとの反応により、該樹脂のオリゴマーとして、限定されないが、A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A12のなかから1種類以上が得られる。一方、一般式（1）において、YがHである樹脂からは、該樹脂のオリゴマーとして、

限定されないが、A2、A3、A4、A9、A10、A11、A13、A14、A15、A16、A17のなかから1種類以上が得られる。一般式（1）において、Xが NH_2 、YはHである樹脂からは、上述のオリゴマーに加えて、限定されないが、次のようなオリゴマーが得られる場合がある。

【0051】

〔化5〕



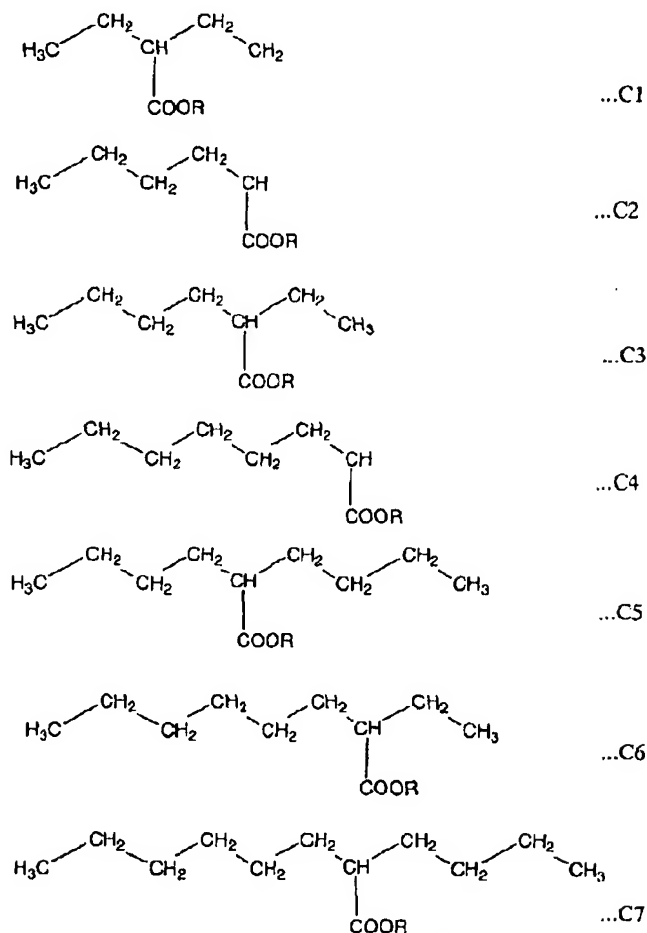
【0052】〔式中、Rは反応に用いた低級アルコールのアルキル基を表す。〕

【0053】アクリル系繰り返し構造単位とその他の構造単位が共重合したアクリル系樹脂が、超臨界状態の低級アルコールと反応して得られるオリゴマーとしては、

たとえば、アクリル酸変性ポリエチレン類の場合、限定されないが、次のようなものが例示される。

【0054】

【化6】



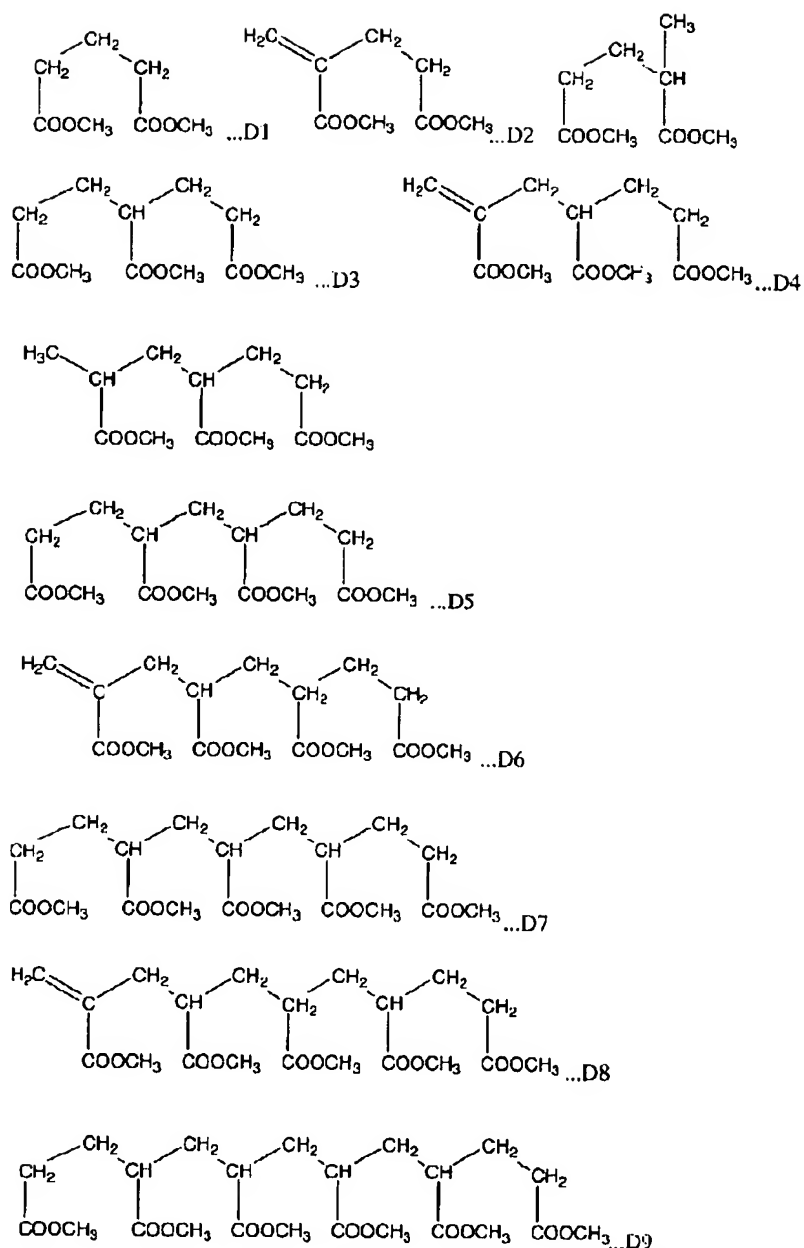
【0055】〔式中、Rは反応に用いた低級アルコールのアルキル基を表す。〕

【0056】超臨界状態の低級アルコールとアクリル系樹脂の反応を、超臨界状態のメタノールとポリアクリル酸との反応を例にとり、さらに詳しく説明する。ポリアクリル酸とメタノールを350℃、15MPaの条件下で60分反応させると、超臨界メタノールによる、ポリ

アクリル酸の主鎖の部分的な切断とポリアクリル酸側鎖のカルボキシル基に対するエステル化反応が起き、ポリアクリル酸は低分子量化されて大部分がメタノールに溶解する成分となる。これを分析すると、たとえば、次のようなオリゴマーが検出される。

【0057】

【化7】



【0058】前述2)の、アクリル系繰返し構造単位内にエステルが存在する場合、低級アルコールとのエステル交換反応によって生じるアルコールとは、前述の、アクリル系樹脂の側鎖に対する低級アルコールのエステル交換反応により遊離したアルコールであり、分析の対象となるアクリル系樹脂の種類により異なるアルコールが検出される。一般に、側鎖のアルコールが遊離する温度は、主鎖の切断が起こる温度より低い場合、前述したように、超臨界状態の低級アルコールとアクリル系樹脂を反応させてアルコールを得たい場合は、オリゴマーを得る場合より低い温度で反応させるのが好ましい。

【0059】超臨界状態の低級アルコールとの反応により得られるアルコールの例としてはポリアクリル酸メチ

ルを分析対象とした場合のメタノール、ポリアクリル酸エチルを分析対象とした場合のエタノール、ポリアクリル酸n-ブチルを分析対象とした場合のn-ブタノール、ポリアクリル酸n-ヘキシルを分析対象とした場合のn-ヘキサノール、メタクリル酸メチル-アクリル酸エチル共重合体を分析対象とした場合のメタノールおよびエタノールがあるが、上述の例には限定されない。アクリル系樹脂から反応により遊離してくるアルコールが、反応に用いるアルコールと同一の場合は、区別が困難であるため、異なる超臨界状態の低級アルコールを用いる分析を独立に2種類以上行い、反応により得られるアルコールを分析するのが好ましい。

【0060】前述3)のα、β不飽和結合を有するカル

ボン酸誘導体としては、限定されないが、アクリル系樹脂の説明において例示した、アクリル酸のエステル、メタクリル酸のエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の塩、メタクリル酸の塩、アクリルアミドが示される。また、 α 、 β 不飽和結合を有するカルボン酸の低級アルコールエステルとは、限定されないが、たとえば、メタクリル酸ブチルを超臨界状態のメタノールと反応させて分析する際に得られるメタクリル酸メチルのような、原料としては用いられていないが、超臨界状態の低級アルコールとの反応中に側鎖が低級アルコールと反応して得られるものを言う。

【0061】超臨界状態の低級アルコールとの反応により得られたモノマーやオリゴマーが、低級アルコールとの反応による誘導体かどうかは、たとえば、異なる超臨界状態の低級アルコールを用いる分析を独立に2種類以上行い、反応により得られるモノマーおよび／またはオリゴマーを構造解析し、比較することにより容易に区別することができる。

【0062】本発明において、超臨界反応終了後、反応生成物として得られるアルコール、および／または該アクリル系樹脂のオリゴマーおよび／またはモノマーの各低分子量物を分析する。該低分子量物の分析方法には、混合物として得られる該低分子量物を分離して、その後定性分析および定量分析する方法がある。

【0063】該低分子量物を分離する方法は、特に限定されないが、ガスクロマトグラフィー（GC）法、液体クロマトグラフィー（LC）法、超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）法、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）法、薄層クロマトグラフィー（TLC）法などが挙げられる。分析が簡便で分離が良好である点から、ガスクロマトグラフィーが好ましい。

【0064】上記のクロマトグラフィー法の検出器には、紫外吸収検出器、水素炎イオン化（FID）検出器、質量分析（MS）検出器、蛍光検出器、核磁気共鳴（NMR）検出器、赤外分光（IR）検出器、視差屈折

（RI）検出器、溶媒蒸発型光散乱検出器などが用いられるが、これらには特に限定されない。GC法の検出器としてはFID検出器、質量分析検出器が、LC法の検出器としては質量分析検出器、NMR検出器、RI検出器、溶媒蒸発型光散乱検出器が、SFC法の検出器としてはFID検出器、質量分析検出器、NMR検出器、溶媒蒸発型光散乱検出器が好ましく用いられる。検出器はクロマトグラフィー装置に直結していることが分析を簡便に行う上で好ましいが、クロマトグラフィー装置から移動相とともに溶出した画分を濃縮し、あるいは得た画分をそのまま検出器にかけて検出する方法でも分析を行うことができる。

【0065】さらに、上述したように、分析の対象となるアクリル系樹脂中に、アクリル系樹脂以外の繊維状補強材、針状の補強材、無機充填材、顔料等の不活性な不溶分が含まれていてもよいが、該低分子量物の分析にクロマトグラフィー法を用いる場合は、反応生成物を含む低級アルコール溶液から該不溶分を取り除くことが好ましい。

【0066】上記の方法で分離された該低分子量物の分析は、通常定性分析法または定量分析法を用いることができる。すなわち、特に限定されないが、例えば、標準物質を同一のクロマトグラフィー条件で分析し保持時間を比較することによる分析法、質量スペクトルによる分析法、NMRスペクトルによる分析法、IRスペクトルによる分析法などがある。分離された該低分子量物の分析方法で、GC-MS法を用いる方法について、ポリアクリル酸を分析する場合を例にとり、さらに詳しく説明する。低級アルコールとして、たとえばメタノールを用いる場合、ガスクロマトグラフィーにより分離された成分の質量スペクトルの中には、次の表に示す質量フラグメントを持つものがある。

【0067】

【表1】

構造（【化7】中の記号）	検出される質量フラグメント
D1 (Nw = 160)	42, 54, 59, 100, 101, 128, 129
D2 (Nw = 172)	53, 69, 81, 82, 112, 113, 140, 141

【0068】他の成分の中には、検出される質量フラグメントのもっとも大きいものが、215、227、301、313、387、399、473である成分が検出され、これらはもとの構造からメトキシ基が脱離したフラグメントであることが容易に推定できる。従って、これらの成分の質量数は順に246、258、332、344、418、430、504と推定され、それぞれ構造として、化7に示したD3、D4、D5、D6、D7、D8、D9であることが容易に推定できる。

【0069】分離された該低分子量物の定性方法で、LC-NMR法を用いる方法について、ポリアクリル酸を

分析する場合を例にとり、さらに詳しく説明する。低級アルコールとして、たとえばメタノールを用いる場合、LC法により分離された成分の中には、 $^1\text{H-NMR}$ においてメチルエステルに特徴的なシングレットピーク（3.6 ppm付近）と、1～2 ppmにピークを持つ化合物が検出され、これらはアクリル系繰り返し構造単位を反映した前述のオリゴマーであることが、容易に推定できる。

【0070】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない

い。

【0071】以下に述べる実施例では、次に示すガスクロマトグラフィー装置と分析条件を適宜用いた。

分析条件1 ヒューレットパッカード製ガスクロマトグラフィーHP5890にJ&Wサイエンティフィック製DB-WAX型カラムを装着し、FID検出器を用いて検出した。

分析条件2 ヒューレットパッカード製GC-MS装置HP5971にJ&Wサイエンティフィック製DB-5型カラムを装着し、質量分析型検出器を用いて検出した。

分析条件3 島津製作所製GC-MS装置QP-5000にJ&Wサイエンティフィック製DB-5型カラムを装着し、質量分析型検出器を用いて検出した。

分析条件4 ヒューレットパッカード製GC-MS装置HP5971にヒューレットパッカード製HP-WAX型カラムを装着し、質量分析型検出器を用いて検出した。

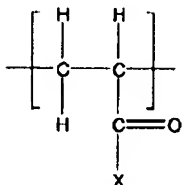
分析条件5 ヒューレットパッカード製ガスクロマトグラフィーHP5890にJ&Wサイエンティフィック製DB-5カラムを装着し、ヒューレットパッカード製質量分析計HP5971を用いて検出した。

【0072】実施例1

Aldrichで市販のポリアクリル酸（数平均分子量2000）0.1014gとメタノール3.5047gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は17.5MPaであった。79分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、テトラヒドロフランにより10mlに定容し、生成物として得られるオリゴマーを、上述の分析条件2により検出した。反応残さは0.0004gであった。分析結果は表2に示す。この分析結果から、本実施例の分析の対象となった樹脂の構造については、以下の繰り返し構造単位が繰り返し結合していることが解析され、本樹脂がアクリル系樹脂であることがわかった。

【0073】

【化8】



【0074】ただし、上の式においてXがOH基であることは、本樹脂を超臨界状態のメタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールとしてメタノールのみが検出され、さらに、本樹脂を超臨界状態のエタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールと

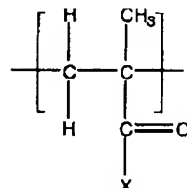
してエタノールのみが検出されることにより容易にわかる。

【0075】実施例2

Aldrichで市販のポリメタクリル酸メチル0.1078gとメタノール3.2500gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は13.0MPaであった。63分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液をテトラヒドロフランにより10mlに定容し、生成物として得られるオリゴマーを、上述の分析条件2により検出した。分析結果は表2に示す。この分析結果から、本実施例の分析の対象となった樹脂の構造については、以下の繰り返し構造単位が繰り返し結合していることが解析され、本樹脂がアクリル系樹脂であることがわかった。

【0076】

【化9】



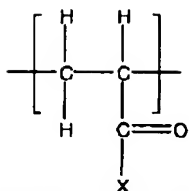
【0077】上の式においてXがOCH₃基であることは、本樹脂を超臨界状態のメタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールとしてメタノールのみが検出され、さらに、本樹脂を超臨界状態のエタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールとしてメタノールとエタノールが検出されることにより容易にわかる。

【0078】実施例3

Aldrichで市販のポリアクリル酸メチル0.1462gとメタノール3.4073gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は15.0MPaであった。84分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、テトラヒドロフランにより10mlに定容し、生成物として得られるオリゴマーを、上述の分析条件2により検出した。反応残さはなかった。分析結果は表2に示す。この分析結果から、本実施例の分析の対象となった樹脂の構造については、以下の繰り返し構造単位が繰り返し結合していることが解析され、本樹脂がアクリル系樹脂であることがわかった。

【0079】

【化10】



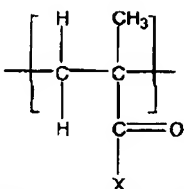
【0080】上の式においてXがOCH₃基であることは、本樹脂を超臨界状態のメタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールとしてメタノールのみが検出され、さらに、本樹脂を超臨界状態のエタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールとしてメタノールとエタノールが検出されることにより容易にわかる。

【0081】実施例4

Aldrichで市販のメタクリ酸メチル-アクリル酸エチル共重合体（アクリル酸エチル含量<5重量%）0.1005gとメタノール3.3622gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は13.7MPaであった。79分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、メタノールにより10mlに定容し、生成物として得られるオリゴマーを、上述の分析条件2により検出した。反応残さは0.002gであった。分析結果は表2に示す。この分析結果から、本実施例の分析の対象となった樹脂の構造については、以下の繰り返し構造単位が繰り返し結合しているアクリル系樹脂であることが解析され、本樹脂がアクリル系樹脂であることがわかった。

【0082】

【化11】



【0083】上の式においてXとなりうる官能基がOC₂H₅基およびOCH₂CH₃基であることは、実施例7に示す実験により判明した。

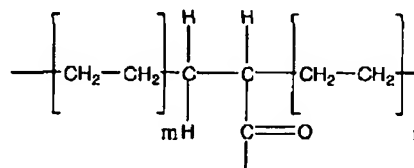
【0084】実施例5

Aldrichで市販のエチレン-アクリル酸共重合体（アクリル酸含量<15重量%）0.1233gとメタノール3.4211gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は14.5MPaであった。82分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、メタノールにより10mlに

定容し、生成物として得られるオリゴマーを、上述の分析条件2により検出した。反応残さは0.0803gであった。分析結果は表2に示す。この分析結果から、本実施例の分析の対象となった樹脂の構造については、繰り返し構造単位の中に以下のアクリル系繰り返し構造単位を持つことが解析され、本樹脂がアクリル系樹脂であることがわかった。

【0085】

【化12】



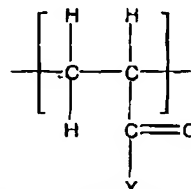
【0086】上の式においてXがOH基であることは、本樹脂を超臨界状態のメタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールとしてメタノールのみが検出され、さらに、本樹脂を超臨界状態のエタノールで300℃において反応させた反応液を分析条件1に従い分析し、アルコールとしてエタノールのみが検出されることにより容易にわかる。

【0087】実施例6

純正化学で市販のポリアクリルアミド0.0947gとメタノール3.4276gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて350℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は14.7MPaであった。60分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、メタノールにより10mlに定容し、生成物として得られるオリゴマーを、上述の分析条件2により検出した。反応残さはなかった。分析結果は表2に示す。この分析結果から、本実施例の分析の対象となった樹脂の構造については、以下の繰り返し構造単位が繰り返し結合していることが解析され、本樹脂がアクリル系樹脂であることがわかった。

【0088】

【化13】



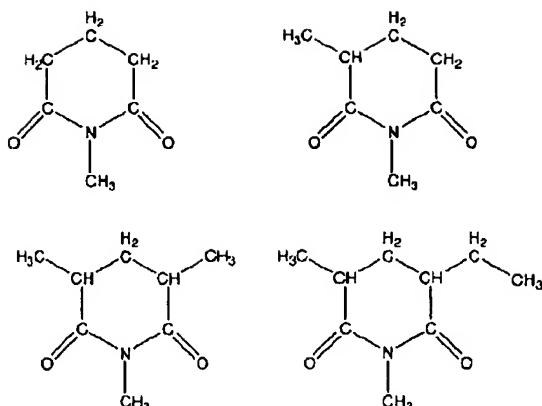
【0089】ただし、上の式においてXがNH₂基であることは、反応生成物として次のようなオリゴマーが得られたことより、容易に推定できる。

【0090】

【化14】

【0091】

【表2】



実施例	試料	アルコール	反応温度	低分子量物（注）
1	ポリアクリル酸	メタノール	350℃	A2、A3、A4、A9、 A10、A11、A13、 A14、A15、A16、 A17
2	ポリメタクリル 酸メチル	メタノール	350℃	A1、A4、A5、A6、 A7、A8
3	ポリアクリル酸 メチル	メタノール	350℃	A2、A3、A4、A9、 A10、A11、A13、 A14、A15、A16、 A17
4	メタクリル酸メ チル アクリル 酸エチル共重合 体	メタノール	350℃	A1、A4、A5、A6、 A7、A8、A12
5	エチレン-ア クリル酸共重合 体	メタノール	350℃	C1、C2、C3、C4、 C5、C6、C7
6	ポリアクリルア ミド	メタノール	350℃	A2、A3、A4、A9、 A10、A11、A13、 B1、B2、B3、B4

【0092】（注）表中の記号は、化3から化6の式に付した記号に対応する。

【0093】実施例7

実施例4で用いたものと同じメタクリル酸メチル-アクリル酸エチル共重合体（アクリル酸エチル含量<5重量%）0.0865gとメタノール3.4189gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて300℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は11.5MPaであった。68分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、メタノールにより10mlに定容し、生成物として得られるアルコールを、上述の分析条件1により検出した。反応残さは0.0179gであった。分析結果は表3に示す。一方、同じメタクリル酸メチル-アクリル

酸エチル共重合体（アクリル酸エチル含量<5重量%）0.1023gとエタノール3.4613gをオートクレーブ（SUS316製、内容積9ml、圧力計付）に仕込み、サンドバスにて300℃まで昇温して反応を開始した。反応時の圧力は9.5MPaであった。60分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液を濾過し、エタノールにより10mlに定容し、生成物として得られるアルコールを、上述の分析条件1により検出した。反応残さは0.0134gであった。分析結果は表3に示す。上記の2つの分析結果により、本実施例で分析の対象となったアクリル系樹脂の構造としては、側鎖にメチルエステルとエチルエステルを持つことが解析された。検出されたアルコールを検量線法を用いて定量したところ、超臨界メタノールで反応させた反応液中のエタノール

ル量は $140 \times 10^{-6} \text{g}$ であり、超臨界エタノールで反応させた反応液中のメタノール量は $6610 \times 10^{-6} \text{g}$ であった。この結果よりメチルエステルとエチルエステルのモル比は、

メチルエステル：エチルエステル＝9：1（モル比）であることが推定され、繰り返し構造単位の組成比を大まかに定量することができた。

【0094】実施例8

関東化学株式会社で市販のSP2社製ポリアクリル酸n-ブチル0.01gとメタノール0.3gをオートクレーブ（SUS316製、内容積0.9ml、圧力計なし）に仕込み、オープンにて300℃まで昇温して反応を開始した。42.5分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液をメタノールにより1mlに定容し生成物として得られるアルコールを、上述の分析条件4により検出した。分析結果は表3に示す。この分析結果から、本

実施例で分析の対象となったアクリル系樹脂の構造としては、側鎖にブチルエステルを持つことが解析された。

【0095】実施例9

関東化学株式会社で市販のSP2社製ポリアクリル酸n-ヘキシル0.01gとメタノール0.3gをオートクレーブ（SUS316製、内容積0.9ml、圧力計なし）に仕込み、オープンにて300℃まで昇温して反応を開始した。42.5分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液をメタノールにより1mlに定容し生成物として得られるアルコールを、上述の分析条件4により検出した。分析結果は表3に示す。この分析結果から、本実施例で分析の対象となったアクリル系樹脂の構造としては、側鎖にヘキシルエステルを持つことが解析された。

【0096】

【表3】

実施例	試料	アルコール	反応温度	検出されたアルコール
7	メタクリル酸メチル-アクリル酸エチル共重合体	メタノール	300℃	メタノール、エタノール（注2）
7	メタクリル酸メチル-アクリル酸エチル共重合体	エタノール	300℃	メタノール、エタノール（注2）
8	ポリアクリル酸n-ブチル	メタノール	300℃	n-ブタノール（注3）
9	ポリアクリル酸n-ヘキシル	メタノール	300℃	n-ヘキサノール（注3）

【0097】（注2）樹脂との反応に用いられたアルコールを含む。

（注3）メタノールの溶出時間は質量検出を行わなかったため、メタノールは不検出。

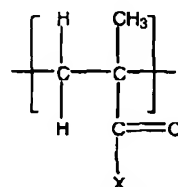
【0098】実施例10

日本油脂株式会社で市販のクリアコート樹脂ハイウレタンNo. 5000テーピングクリアー 41HA（4.0g）およびハイウレタン硬化剤HA（1.0g）を混合し1週間放置してウレタン架橋アクリル系樹脂硬化物を調製した。本硬化物0.0132gとメタノール0.3102gをオートクレーブ（SUS316製、内容積0.9ml）に仕込み、オープンにて300℃まで昇温して反応を開始した。42.5分後オートクレーブを急冷し、室温に戻った後に反応液をオートクレーブから取り出した。反応液をメタノールにより1mlに定容し、生成物を上述の分析条件2および5により分離・検出した。分析結果は表4に示す。この分析結果より、このウレタン架橋アクリル樹脂のアクリル系繰り返し構造単位

として、次のような構造を持つことが解析された。

【0099】

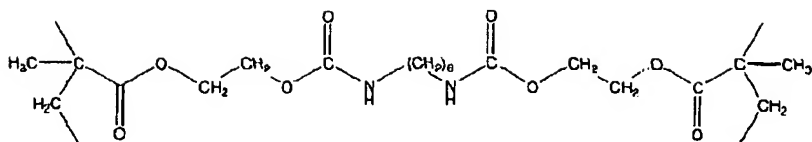
【化15】



【0100】また、化15の化学式のXの構造については、検出されたアルコールから、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基を含むことが解析された。さらに、ウレタンの架橋については、検出されたカルバミン酸から、限定はされないが、たとえば次のような構造が推定される。

【0101】

【化16】



【0102】

【表4】

実施例	試料	アルコール (反応温度)	分析 条件	検出されたアル コール	アルコール以外で検出さ れた低分子屋物
10	ウレタン架 橋アクリル 系樹脂	メタノール (300℃)	2	ブタノール 2-メチル-1- -プロパノール エチレングリコ ールモノブチ ルエーテル エチレングリコ ール ジエチレングリ コールモノブチ ルエーテル	メタクリル酸メチル (注 4) スチレン (注5) p-キシレン (注5) m-キシレン (注5) メタクリル酸ブチル (注 4) 1, 2, 4-トリメチル ベンゼン (注5) 【化17】のE1 (注6) 【化17】のE2 (注6)
10	ウレタン架 橋アクリル 樹脂	メタノール (300℃)	5	エチレングリコ ールモノブチ ルエーテル ジエチレングリ コールモノブチ ルエーテル	スチレン (注5) p-キシレン (注5) m-キシレン (注5) メタクリル酸ブチル (注 4) 1, 2, 4-トリメチル ベンゼン (注5) 【化17】のE2 (注6) 【化17】のE3 (注6)

【0103】 (注4) アクリル樹脂由来のモノマーと推
定される。

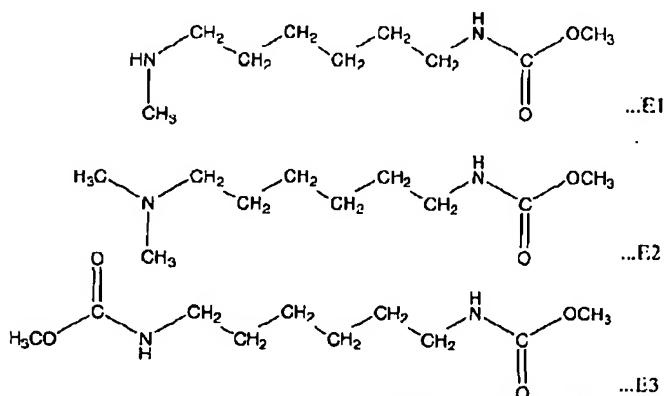
(注5) 溶剤由来と推定される。

(注6) 架橋由来と推定される。構造は質量フラグメン

トから次のように推定される。

【0104】

【化17】



【0105】 比較例1

実施例1と同一のポリアクリル酸0.0001gを日本

分析工業製 JHP-3 型キューリーポイントパイロライザーを用いて 590℃において 10 秒間熱分解し、発生したガス状の反応物を、J & Wサイエンティフィック製 DB-5 型カラムを装着し、パイロライザーに直結した島津製作所製 GC-MS 装置 QP-5000 質量分析型検出器を用いて検出した。しかしながら、アクリル系繰り返し構造単位を分子内に持つ低分子量物は検出されな

った。

【0106】

【発明の効果】本発明の方法によればアクリル系樹脂の繰り返し構造単位組成を汎用的にかつ簡便に分析することができるので、構造材料・繊維・ゴム・塗料・接着剤等に広範に利用されているアクリル系樹脂の研究開発に寄与する。

フロントページの続き

(72)発明者 白崎 美佳
茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 森川 正弘
大阪府大阪市此花区春日出中三丁目 1 番 135 号 株式会社住化分析センター内